

## 1) Family number: 29750413 ( US2002018788 AA)

© PatBase

**Title:** Emulsifier-free finely disperse systems of the oil-in-water- and water-in-oil- type

**Priority:** FI19960003849 19960926 DE19971012483 19970325 WO1997FI00577 19970925  
 WO1998EP01661 19980321 WO1998EP01662 19980321 DE19981042744 19980918  
 US19980108341P 19981113 US19990396560 19990915 US19990438574 19991110  
 US19990367365 19991206 US20000403682 20000209 US20010976517 20011012  
 US20020081547 20020221 US20020081779 20020221 US20020179794 20020625  
 US20030454558 20030603

Family:	Publication number	Publication date	Application number	Application date
	DE19842744 A1	20000323	DE19981042744	19980918
	EP0930870 A1	19990728	EP19970942061	19970925
	EP0930870 B1	20030219	EP19970942061	19970925
	EP0969802 A1	20000112	EP19980912495	19980321
	EP0969802 B1	20020529	EP19980912495	19980321
	EP0969803 A1	20000112	EP19980922627	19980321
	EP0969803 B1	20030226	EP19980922627	19980321
	EP0987008 A2	20000322	EP19990116888	19990906
	EP0987008 A3	20011031	EP19990116888	19990906
	FI103711 B1	19990831	FI19960003849	19960926
	FI963849 A	19980327	FI19960003849	19960926
	JP2000095635 A2	20000404	JP19990259102	19990913
	JP2001500887 T2	20010123	JP19980515320T	19970925
	JP2001518111 T2	20011009	JP19980544871	19980321
	JP2001518112 T2	20011009	JP19980544872	19980321
	US2002018788 AA	20020214	US19990269407	19990326
	US2002018789 AA	20020214	US19990367365	19991206
	US2002018805 AA	20020214	US20010976517	20011012
	US2002127191 AA	20020912	US20020081547	20020221
	US2002146443 AA	20021010	US20020081779	20020221
	US2003017184 AA	20030123	US20020179794	20020625
	US2003215488 AA	20031120	US20030454558	20030603
	US6348210 BA	20020219	US19990438574	19991110
	US6379680 BA	20020214	US20010976517	20011012
	US6436385 BA	20020214	US20010976517	20011012
	US6440399 BA	20020214	US20010976517	20011012
	US6558683 BB	20030506	US20020179794	20020625
	US6709662 BA	20040323	US19990396560	19990915
	US6803048 BB	20041012	US20020081547	20020221
	US6838088 BB	20050104	US20020081779	20020221
	WO9813021 A1	19980402	WO1997FI00577	19970925
	WO9842300 A1	19981001	WO1998EP01661	19980321
	WO9842301 A1	19981001	WO1998EP01662	19980321

**Assignee(s):** BEIERSDORF AG ; CULTOR CORP ; CULTOR OY ; FINNFEEDS FINLAND OY ; GERS  
 (std): BARLAG HEINRICH ; JUTILA KIRSTI ; MUELLER ANJA ; MULLER ANJA ; T  
 LEISTUNGSELEKTRONIK GMBH AS

**Assignee(s):** ALZA CORP ; FINNFEEDS FINLAND OY ESPOO ; FINNFEEDS FINLAND OY KEILARANTA ;  
 DANISCO FINLAND OY KEILARANTA

**Inventor(s):** GERS BARLAG HEINRICH ; GERS BARLAG HEINRICH DR ; JUTILA KIRSTI ; MUELLER  
 (std): ANJA ; MULLER ANJA

**Designated states:** AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT JP LI LU MC NL PT SE US

**International class (IPC 8):** A61K31/74 A61K8/00 A61K8/04 A61K8/06 A61K8/29 A61K8/92 A61K9/00 A61K9/10  
 A61K9/107 A61K9/70 A61Q15/00 A61Q17/04 (Advanced/Invention);  
 A61K9/10 (Advanced/Non-invention);  
 A61K31/74 A61K8/00 A61K8/04 A61K8/19 A61K8/92 A61K9/00 A61K9/10 A61K9/107  
 A61K9/70 A61Q15/00 A61Q17/04 (Core/Invention);  
 A61K9/10 (Core/Non-invention);  
 A61K (Subclass/Invention)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**International class (IPC 1-7):** A61F13/00 A61F13/02 A61K31/74 A61K6/00 A61K7/00 A61K7/021 A61K7/15 A61K7/155 A61K7/32 A61K7/42 A61K7/48 A61K7/50 A61K9/00 A61K9/10 A61K9/70 A61L15/16 B01F17/00 H02J7/00 H02M1/12

**European class:** A61K7/15 A61K7/155 A61K7/48C6P A61K7/48Z3B A61K8/06 A61K8/29 A61K9/10 A61K9/107 A61Q15/00 A61Q17/04 A61Q19/00

**US class:** 42/45.9 424/400 424/401 424/407 424/448 424/449 424/59 424/63 424/78.05 514/865 514/937 514/938 514/939 516/53 516/55 516/83

**Cited documents:** WO9842301, WO9842300, WO9118588, US6024974, US6013247, US6007837, US5965066, US5849318, US5833951, US5827530, US5804167, US5788952, US5747012, US5728391, US5725844, US5674504, US5643555, US5637291, US5635203, US5508038, US5420118, US5411740, US5312627, US5207998, US5059189, US5004610, US4943435, US4938759, US4917895, US4911916, US4908027, US4904475, US4867982, US4849226, US4816258, US4788062, US4781924, US4725439, US4725272, US4704282, US4698062, US4645502, US4588580, US4568343, US4559222, US4551490, US4435180, US4379454, US4314557, US4286592, US4201211, US4031894, US3797494, US3731683, US3598123, US3598122, JP8081348, JP8020520, JP7309741, EP0823249, EP0770379, EP0683662, EP0680746, EP0610926, EP0539251, EP0374980, DE4429468, DE4425268, DE3301123, DE19545789,

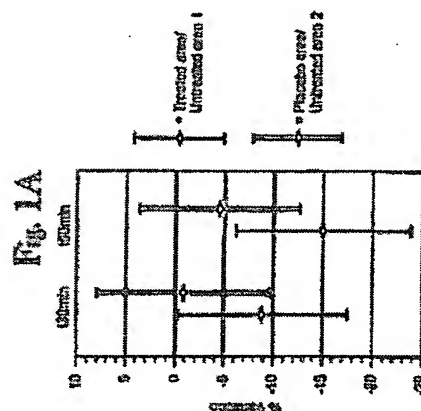
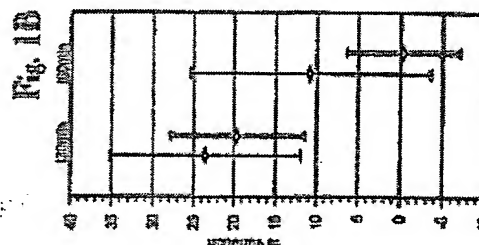
#### Abstract:

Source: US2002018788AA The invention relates to cosmetic preparations, particularly skin care products, shaving preparations, and depilatory preparations, which protect skin from mechanical irritation. The active agent contained in the preparations is trimethylglycine. The invention also relates to the use of trimethylglycine as a skin-protecting agent in different cosmetic preparations, and to a method of protecting skin from mechanical irritation.

U.S. Patent

Aug. 20, 2002

US 6,436,333 B2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 987 008 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
31.10.2001 Patentblatt 2001/44

(43) Veröffentlichungstag A2:  
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(21) Anmeldenummer: 99116888.1

(22) Anmeldetag: 06.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.09.1998 DE 19842744

(51) Int Cl.7: **A61K 7/00**, A61K 7/48,  
A61K 7/32, A61K 7/42,  
A61K 9/10

(71) Anmelder: **Beiersdorf Aktiengesellschaft**  
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:  
• Gers-Barlag, Heinrich, Dr.  
25495 Kummerfeld (DE)  
• Müller, Anja  
23843 Rümpel (DE)

(54) **Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser in Öl**

(57) Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die

- a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
- b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und

sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die  
c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,

- (4) mindestens einen Filmbildner und
- (5) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

EP 0 987 008 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 6888

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 683 662 B (BEIERSDORF AG) 17. Juni 1998 (1998-06-17) * Ansprüche 1-3; Beispiele *	1,2,9,10	A61K7/00 A61K7/48 A61K7/32 A61K7/42 A61K9/10
A	EP 0 539 251 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 28. April 1993 (1993-04-28) * Seite 3, Zeile 43-49; Ansprüche 1,4 *	1,9,10	
A	US 5 207 998 A (ROBINSON LARRY R ET AL) 4. Mai 1993 (1993-05-04) * Beispiele I,II *	1,9,10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 10. September 2001	Prüfer Beyss, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.82) (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6888

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-09-2001

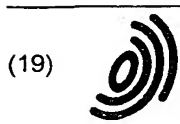
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0683662      B	29-11-1995	DE 4303983 A	18-08-1994
		DE 4342719 A	22-06-1995
		AT 150961 T	15-04-1997
		AT 167392 T	15-07-1998
		WO 9417779 A	18-08-1994
		DE 59402307 D	07-05-1997
		DE 59406277 D	23-07-1998
		WO 9417780 A	18-08-1994
		EP 0610926 A	17-08-1994
		EP 0683661 A	29-11-1995
		EP 0683662 A	29-11-1995
		ES 2101503 T	01-07-1997
		ES 2118381 T	16-09-1998
		JP 8506327 T	09-07-1996
		JP 8506574 T	16-07-1996
		US 5788952 A	04-08-1998
		US 5725844 A	10-03-1998
		AT 176149 T	15-02-1999
		AU 8139794 A	10-07-1995
		WO 9517160 A	29-06-1995
		DE 59407753 D	11-03-1999
		EP 0734246 A	02-10-1996
		ES 2128692 T	16-05-1999
		JP 9507476 T	29-07-1997
EP 0539251      A	28-04-1993	AT 156699 T	15-08-1997
		AU 657156 B	02-03-1995
		AU 2287392 A	01-04-1993
		BR 9203780 A	20-04-1993
		DE 69221577 D	18-09-1997
		FI 924379 A	31-03-1993
		GR 1001616 B	29-07-1994
		JP 5194160 A	03-08-1993
		MX 9205269 A	01-05-1993
		NO 303106 B	02-06-1998
		PT 100911 A,B	30-11-1993
		US 5693317 A	02-12-1997
US 5207998      A	04-05-1993	ZA 9206871 A	09-03-1994
		AU 1602592 A	12-11-1992
		AU 673790 B	21-11-1996
		AU 3775695 A	25-01-1996
		JP 5148127 A	15-06-1993
		NZ 242623 A	22-12-1994
		US 5306485 A	26-04-1994

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82







Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 987 008 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **A61K 7/00**, A61K 7/48,  
A61K 7/32, A61K 7/42,  
A61K 9/10

(21) Anmeldenummer: 99116888.1

(22) Anmeldetag: 06.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder:  
**Beiersdorf Aktiengesellschaft  
20245 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Gers-Barlag, Heinrich, Dr.**  
25495 Kummerfeld (DE)  
• **Müller, Anja**  
23843 Rümpel (DE)

(30) Priorität: 18.09.1998 DE 19842744

(54) **Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser in Öl**

(57) Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die
  - a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
  - b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die
  - c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,
- (4) mindestens einen Filmbildner und
- (5) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

EP 0 987 008 A2

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl, bevorzugt als kosmetische oder dermatologische Zubereitungen.

[0002] Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinsten Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

[0003] Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

[0004] Um die dauerhafte Dispergierung einer Flüssigkeit in einer anderen zu erreichen, ist bei Emulsionen im herkömmlichen Sinn der Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz (Emulgator) notwendig. Emulgatoren weisen einen amphiphilen Molekülaufbau auf, bestehend aus einem polaren (hydrophilen) und einem unpolaren (lipophilen) Molekülteil, die räumlich voneinander getrennt sind. In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Emulgatoren setzen die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen herab, indem sie an der Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten angeordnet sind. Sie bilden an der Phasengrenze Öl/Wasser Grenzflächenfilme aus, wodurch dem irreversiblen Zusammenfließen der Tröpfchen entgegengewirkt wird. Zur Stabilisierung von Emulsionen werden häufig Emulgatorgemische verwendet.

[0005] Herkömmliche Emulgatoren können entsprechend ihrem hydrophilen Molekülteil in ionische (anionische, kationische und amphotere) und nichtionische untergliedert werden:

- Das wohl bekannteste Beispiel eines anionischen Emulgators ist die Seife, als die man gewöhnlich die wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren bezeichnet.
- Wichtige Vertreter der kationischen Emulgatoren sind die quartären Ammonium-Verbindungen.
- Der hydrophile Molekülteil nichtionischer Emulgatoren besteht häufig aus Glycerin, Polyglycerin, Sorbitanen, Kohlenhydraten bzw. Polyoxyethylenglykolen und ist meistens über Ester- und Etherbindungen mit dem lipophilen Molekülteil verknüpft. Dieser besteht üblicherweise aus Fettalkoholen, Fettsäuren oder Isofettsäuren.

Durch Variation der Struktur und der Größe des polaren und des unpolaren Molekülteils lassen sich Lipophilie und Hydrophilie von Emulgatoren in weiten Grenzen verändern.

[0006] Entscheidend für die Stabilität einer Emulsion ist die richtige Auswahl der Emulgatoren. Dabei sind die Charakteristiken aller im System enthaltenen Stoffe zu berücksichtigen. Betrachtet man z. B. Hautpflegeemulsionen, so führen polare Ölkomponenten und beispielsweise UV-Filter zu Instabilitäten. Neben den Emulgatoren werden daher noch andere Stabilisatoren verwendet, die beispielsweise die Viskosität der Emulsion erhöhen und/oder als Schutzkolloid wirken.

[0007] Emulsionen stellen einen wichtigen Produkttyp im Bereich kosmetischer und/oder dermatologischer Zubereitungen dar.

[0008] Kosmetische Zubereitungen werden im wesentlichen zur Hautpflege benutzt. Hautpflege im kosmetischen Sinn ist in erster Linie, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z.B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z.B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird. Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

[0009] Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliches Waschen verursachten Fell- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

[0010] Kosmetische Zubereitungen werden auch als Desodorantien verwendet. Solche Formulierungen dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird.

[0011] Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur eindeutigen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

[0012] An sich ist die Verwendung der üblichen Emulgatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf

Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

[0013] So ist beispielsweise bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch "Mallorca-Akne" genannt. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Menge an üblichen Emulgatoren auf ein Minimum, im Idealfall sogar vollständig zu reduzieren.

[0014] Eine Reduktion der benötigten Emulgatormenge kann z. B. erreicht werden, wenn ausgenutzt wird, daß feinstverteilte Feststoffteilchen eine zusätzlich stabilisierende Wirkung haben. Dabei kommt es zu einer Anreicherung des festen Stoffes an der Phasengrenze Öl/Wasser in Form einer Schicht, wodurch Zusammenfließen der dispersen Phasen verhindert wird. Von wesentlicher Bedeutung sind dabei nicht die chemischen, sondern die Oberflächeneigenschaften der Feststoffpartikel.

[0015] Pickering stellte um 1910 erstmals Paraffin-Wasser-Emulsionen her, die nur durch den Zusatz verschiedener Feststoffe wie basisches Kupfersulfat, basisches Eisensulfat oder andere Metallsulfate stabilisiert wurden. Diese Art von Emulsionen wird daher auch als Pickering-Emulsion bezeichnet.

[0016] Sozusagen die Urformen von Pickering-Emulsionen tauchten zunächst als unerwünschte Nebeneffekte bei unterschiedlichen technischen Prozessen auf, wie z. B. bei der sekundären Erdölförderung, der Extraktion von Bitumen aus Teersand und anderen Trennungsv Verfahren, an denen zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten und feine, dispergierte Feststoffpartikel beteiligt sind. Im allgemeinen handelt es sich hierbei um W/O-Emulsionen, die durch mineralische Feststoffe stabilisiert werden. Dementsprechend stand die Untersuchung entsprechender Systeme, wie z. B. der Systeme Öl-Wasser-Ruß oder Öl-Wasser-Schieferstaub zunächst im Mittelpunkt der Forschungsaktivitäten.

[0017] Grundlegende Untersuchungen haben dabei gezeigt, daß ein Charakteristikum für eine Pickering-Emulsion ist, daß die Feststoffpartikel an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen angeordnet sind und dort sozusagen eine mechanische Barriere gegen die Vereinigung der Flüssigkeitströpfchen bilden.

[0018] Eine relativ neue technische Entwicklung ist es, Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen zu verwenden.

[0019] Eine Möglichkeit, eine Feststoffstabilisierung im Sinne einer Pickering-Emulsion in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung vorzunehmen, ist nach May-Alert (*Pharmazie in unserer Zeit*, 15. Jahrg. 1986, Nr. 1, 1-7) beispielsweise, Emulgatorgemische zu verwenden, die sowohl anionische als auch kationische Tenside enthalten. Da beim Zusammengeben von Anion- und Kationtensiden immer unlösliche, elektroneutrale Verbindungen ausfallen, läßt sich durch gezieltes Ausfällen dieser neutralen Tenside in der Grenzfläche Öl/Wasser eine zusätzliche Feststoffstabilisierung erreichen.

[0020] Darüber hinaus beschreibt die Europäische Offenlegungsschrift 0 686 391 Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl, die frei von oberflächenaktiven Substanzen sind und nur durch Feststoffe stabilisiert werden. Zur Stabilisierung werden hier sphärische Polyalkylsilses-quioxan-Partikel eingesetzt, die einen Durchmesser von 100 nm bis zu 20 µm haben. Diese Emulsionen können nach dem oben gesagten als Pickering-Emulsionen bezeichnet werden.

[0021] Pickering-Emulsionen werden durch den Einsatz von geeigneten Feststoffen bzw. Pigmenten stabilisiert. Allerdings haben die Zubereitungen des Standes der Technik im allgemeinen den Nachteil, daß sie auf einen engen Anwendungsbereich oder eine begrenzte Einsatzstoffauswahl begrenzt sind, da sie sich nur auf diese Weise stabil formulieren lassen. Für einige Bereiche der Kosmetik (z. B. für den Bereich der Gesichtspflege) weisen Pickering-Emulsionen des Standes der Technik unbefriedigende kosmetische Eigenschaften auf.

[0022] Zudem können Feststoffe bei der Anwendung entsprechender Zubereitungen auf der Haut einen trockenen und zum Teil stumpfen Eindruck hinterlassen. Bereits Zubereitungen mit einem Pigmentgehalt von 1 Gew.-% erzeugen nach ihrer Anwendung ein stumpfes Gefühl auf der Haut, das mit höheren Pigmentkonzentrationen noch zunimmt. Im Einzelfall können daher pigmenthaltige Zubereitungen sogar nicht vermarktungsfähig sein, da sie vom Verbraucher nicht akzeptiert bzw. negativ beurteilt werden.

[0023] Aufgabe war daher, den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten Zubereitungen zur Verfügung gestellt werden, welche auf der Haut keinen trockenen oder stumpfen Eindruck hinterlassen.

[0024] Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische und dermatologische Grundlagen für kosmetische und dermatologische Zubereitungen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

[0025] Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen oder Deodorantien, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

[0026] Es war erstaunlich und für den Fachmann in keiner Weise vorauszusehen, daß Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase,
- (2) eine Wasserphase,

(3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die

- a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
- b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen
- c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,

(4) mindestens einen Filmbildner und

(5) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren  
den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

[0027] Es ist erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, wenn die Zubereitungen deutlich weniger als 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren enthalten bzw. sogar gänzlich emulgatorfrei sind.

[0028] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate, die erstaunlicherweise hervorragende kosmetische Eigenschaften zeigen, auf der Haut keinen trockenen oder stumpfen Eindruck hinterlassen und sich durch eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit auszeichnen. Zudem haben die erfindungsgemäßen Zubereitungen gegenüber herkömmlichen Pickering-Emulsionen eine deutlich höhere Stabilität und sind daher insbesondere geeignet, um als Grundlage für Zubereitungsformen mit vielfältigen Anwendungszwecken zu dienen. Erstaunlicherweise werden insbesondere W/O-Pickering-Emulsionen durch einen Gehalt an Filmbildnern erheblich stabilisiert.

[0029] Ferner war erstaunlich, daß erfindungsgemäße Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen, eine höhere Wirksamkeit zeigen als übliche Sonnenschutzformulierungen.

[0030] Zwar kennt der Stand der Technik neben Pickering-Emulsionen emulgatorfreie, feindisperse kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die im allgemeinen als Hydrodispersionen bezeichnet werden und welche Dispersionen einer flüssigen, halbfesten oder festen inneren (diskontinuierlichen) Lipidphase in einer äußeren wäßrigen (kontinuierlichen) Phase darstellen. Allerdings konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

[0031] Bei Hydrodispersionen einer flüssigen Lipidphase in einer äußeren wäßrigen Phase kann die Stabilität beispielsweise dadurch gewährleistet werden, daß in der wäßrigen Phase ein Gelgerüst aufgebaut wird, in welchem die Lipidtröpfchen stabil suspendiert sind.

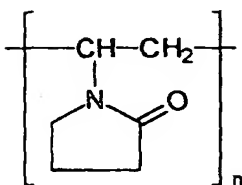
[0032] Die Deutsche Offenlegungsschrift 44 25 268 beschreibt stabile feindisperse, emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, die neben einer Öl- und einer Wasserphase einen oder mehrere Verdicker aus der Gruppe der Acrylsäurepolymere, Polysaccharide und deren Alkylether enthalten, wobei für diese Verdicker eine Grenzflächenspannungserniedrigung nicht meßbar sein darf.

[0033] Basierend auf ähnlichen Hydrodispersionen werden in der Deutschen Offenlegungsschrift 43 03 983 kosmetische oder dermatologische Lichtschutzformulierungen offenbart, die im wesentlichen frei von Emulgatoren sind, wobei in die Lipidphase der Hydrodispersion anorganische Mikropigmente eingearbeitet sind, die als UV-Filtersubstanzen dienen.

[0034] O/W-Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung hingegen sind erhältlich, indem man erfindungsgemäße, für die Herstellung von O/W-Pickering-Emulsionen geeignete amphiphile Partikel zunächst in der Wasserphase dispergiert und die Wasserphase anschließend mit der Fettphase vereinigt. Erfindungsgemäße W/O-Pickering-Emulsionen sind dagegen durch Dispergieren von erfindungsgemäßen, für die Herstellung von W/O-Pickering-Emulsionen geeigneten amphiphilen Partikeln in der Fettphase erhältlich.

[0035] Filmbildner im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Stoffe unterschiedlicher Zusammensetzung, die durch die folgende Eigenschaft charakterisiert sind: Löst man einen Filmbildner in Wasser oder anderen geeigneten Lösungsmitteln und trägt die Lösung dann auf die Haut auf, so bildet er nach dem Verdunsten des Lösemittels einen Film aus, der im wesentlichen eine Schutzfunktion hat.

[0036] Es ist insbesondere von Vorteil, die Filmbildner aus der Gruppe der Polymere auf Basis von Polyvinylpyrrolidon (PVP)



zu wählen. Besonders bevorzugt sind Copolymere des Polyvinylpyrrolidons, beispielsweise das PVP Hexadecen Copolymer und das PVP Eicosen Copolymer, welche unter den Handelsbezeichnungen Antaron V216 und Antaron V220 bei der GAF Chemicals Cooperation erhältlich sind.

[0037] Es ist insbesondere vorteilhaft, W/O-Pickering-Emulsionen durch die Zugabe von Copolymeren des Polyvinylpyrrolidons zusätzlich zu stabilisieren.

[0038] Ebenfalls vorteilhaft sind weitere polymere Filmbildner, wie beispielsweise Natriumpolystyrensulfonat, welches unter der Handelsbezeichnung Flexan 130 bei der National Starch and Chemical Corp. erhältlich ist, und/oder Polyisobuten, erhältlich bei Rewo unter der Handelsbezeichnung Rewopal PIB1000.

[0039] Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Filmbildnern wird in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen W/O-Pickering-Emulsionen vorteilhaft kleiner als 10,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,0 und 7,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, und in O/W-Pickering-Emulsionen vorteilhaft kleiner als 20,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2,0 und 15,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, gewählt.

[0040] Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen weitere Hilfsstoffe enthalten, die zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Auftragen beitragen können, wobei der hauptsächliche Zweck dieser Stoffe ein anderer sein kann. Vorzugsweise werden diese Stoffe beispielsweise gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierten s-Triazinderivate, der Cyclodextrine und der polymeren Moisturizer, wobei diese Stoffe sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen können.

[0041] Die kosmetischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen können noch zusätzlich beispielsweise dadurch verbessert werden, daß in der Ölphase Öle eingesetzt werden, welche eine Viskosität haben, die kleiner als 30 mPa · s, insbesondere kleiner als 20 mPa · s ist (bestimmt mit einem Rheometer der Firma Contraves (Rheomat 108E) bei einem Schergewichte von 500/s und einer Temperatur von 25 °C).

#### Mikrofeine Partikel:

[0042] Der amphiphile Charakter der erfindungsgemäßen mikrofeinen Partikel zeigt sich beispielsweise darin, daß diese sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind.

[0043] Es ist vorteilhaft, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Partikel zwischen 1 nm und 200 nm, besonders vorteilhaft zwischen 5 nm und 100 nm zu wählen.

[0044] Es ist ferner vorteilhaft, die Konzentration aller erfindungsgemäßen amphiphilen Partikel größer als 0,1 Gew.-%, besonders vorteilhaft zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, zu wählen.

[0045] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Partikel, die geeignet sind, Pickering-W/O-Emulsionen bzw. Pickering-O/W-Emulsionen zu stabilisieren. Im wesentlichen unerheblich für die vorliegende Erfindung ist es, in welcher der gegebenenfalls natürlich vorkommenden Modifikationen die Partikel vorliegen.

[0046] Vorzugsweise werden zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel verwendet, insbesondere solche, welche auch als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie und/oder als Absorber von UV-Strahlung in Sonnenschutzmitteln verwendet werden können. Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Merck erhältlichen Zinkoxid-Pigmente sowie solche, die unter den Handelsbezeichnungen Zinkoxid neutral bei Haarmann & Reimer oder NanoX von der Harcros Chemical Group erhältlich sind.

[0047] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch anorganische Pigmente stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („gecoatet“) sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

[0048] Ein solches Verfahren, das im folgenden am Beispiel von Titandioxid beschrieben wird, besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Besonders vorteilhaft sind TiO<sub>2</sub>-Pigmente, beispielsweise die mit Aluminiumstearat beschichteten, unter der Handelsbezeichnung MT 100 T bei der Firma TAYCA erhältlichen.

**[0049]** Eine weitere vorteilhafte Beschichtung der anorganischen Pigmente besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), einem Gemisch vollmethylierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Zinkoxid-Pigmente, die auf diese Weise beschichtet werden.

**[0050]** Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der anorganischen Pigmente mit einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan, insbesondere Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten, und Silicagel, welches auch als Simethicone bezeichnet wird. Es ist insbesondere von Vorteil, wenn die anorganischen Pigmente zusätzlich mit Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2) beschichtet sind. Besonders vorteilhaft sind Titandioxide, die mit Simethicone und Alumina beschichtet sind, wobei die Beschichtung auch Wasser enthalten kann. Ein Beispiel hierfür ist das unter dem Handelsnamen Eusolex T2000 bei der Firma Merck erhältliche Titandioxid.

**[0051]** Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung einer Mischung verschiedener Pigmenttypen sowohl innerhalb eines Kristalls, beispielsweise als Eisenmischoxid, als auch durch Kombination mehrerer Pigmenttypen innerhalb einer Zubereitung.

**[0052]** Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen ferner durch Bornitride stabilisiert, beispielsweise durch die im folgenden aufgelisteten Bornitride:

Handelsname	erhältlich bei
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Très BN®	Carborundum
Wacker-Bornitrid BNP	Wacker-Chemie

**[0053]** Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Bornitridpartikel kleiner als 20 µm, besonders vorteilhaft kleiner als 15 µm zu wählen.

**[0054]** Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch Bornitridpartikel stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („gecoatet“) sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll.

**[0055]** Eine vorteilhafte Beschichtung der Bornitridpartikel besteht aus Dimethylpolysiloxan (Dimethicone). Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1106 erhältlichen, mit Dimethicone behandelten Bornitridpartikel.

**[0056]** Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der Bornitridpartikel mit Polymethylhydrogensiloxan, einem linearen Polysiloxan, welches auch als Methicone bezeichnet wird. Vorteilhafte, mit Methicone behandelte Bornitridpartikel sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1107 erhältlichen.

**[0057]** Es ist ferner vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen durch mikrofeine Polymerpartikel zu stabilisieren.

**[0058]** Vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Polycarbonate, Polyether, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamide, Polyacrylate und dergleichen mehr.

**[0059]** Erfindungsgemäß vorteilhaft sind beispielsweise mikrofeine Polyamid-Partikel, welche unter der Handelsbezeichnung SP-500 bei der Firma TORAY erhältlich sind. Ferner vorteilhaft sind Polyamid 6- (auch: Nylon 6) bzw. Polyamid 12- (auch: Nylon 12) Partikel. Polyamid 6 ist das aus ε-Aminocapronsäure (6-Aminohexansäure) oder ε-Caprolactam aufgebaute Polyamid [Poly(ε-caprolactam)], und Polyamid 12 ist ein Poly(ε-laurinlactam) aus ε-Laurinlactam. Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Orgasol® 1002 (Polyamid 6) und Orgasol® 2002 (Polyamid 12) von der Firma ELF ATOCHEM.

**[0060]** Weitere vorteilhafte Polymerpartikel sind mikrofeine Polymethacrylate. Solche Partikel sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung POLYTRAP® bei der Firma DOW CHEMICAL erhältlich.

**[0061]** Es ist insbesondere vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die verwendeten mikrofeinen Polymerparti-

kel oberflächlich beschichtet sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden. Vorteilhafte Beschichtungen bestehen beispielsweise aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder auch weiteren Polymeren, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat.

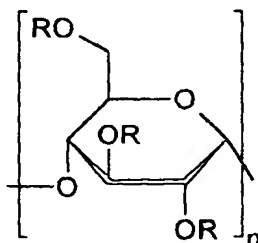
**[0062]** Besonders vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner nach dem in der US-Patentschrift 4,898,913 beschriebenen Verfahren zur hydrophilen Beschichtung hydrophober Polymerpartikel erhältlich.

**[0063]** Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel kleiner als  $100\text{ }\mu\text{m}$ , besonders vorteilhaft kleiner als  $50\text{ }\mu\text{m}$  zu wählen. Dabei ist es im wesentlichen unerheblich, in welcher Form (Plättchen, Stäbchen, Kügelchen etc.) die verwendeten Polymerpartikel vorliegen.

**[0064]** Desweiteren ist es vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen durch modifizierte Polysaccharide zu stabilisieren.

**[0065]** Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise durch Umsetzung von Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidations-Mitteln in weitgehend polymeranalog verlaufenden Reaktionen erhältlich.

**[0066]** Solche Reaktionen basieren im wesentlichen auf Umwandlungen der Hydroxy-Gruppen der Polyglucose durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation. Dabei entstehen z. B. sogenannte Stärkeether und Stärkeester der allgemeinen Strukturformel

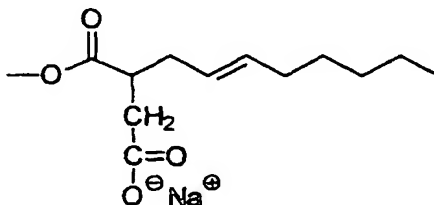


**Strukturformel (I)**

worin R beispielsweise ein Wasserstoff und/oder einen Alkyl- und/oder Aralkylrest (im Fall der Stärkeether) oder ein Wasserstoff und/oder einen organischen und/oder anorganischen Säure-Rest (im Fall der Stärkeester) darstellen kann. Stärkeether und Stärkeester sind vorteilhafte modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung.

**[0067]** Besonders vorteilhafte Stärkeether sind z. B. solche, die durch Veretherung von Stärke mit Tetramethyloxyethylendiharnstoff erhältlich sind und welche als Amylum non mucilaginosum (nicht quellende Stärke) bezeichnet werden.

**[0068]** Insbesondere vorteilhaft sind ferner Stärkeester und deren Salze, beispielsweise die Natrium- und/oder Aluminiumsalze niedrigsubstituierter Halbestere der Stärke, insbesondere Natrium Stärke n-Octenylsuccinat der Strukturformel (I), worin R sich durch die folgende Struktur auszeichnet



und welches z. B. unter der Handelsbezeichnung Amiogum<sup>®</sup> 23 bei der Firma CERESTAR erhältlich ist sowie Aluminium Stärke Octenylsuccinate, insbesondere die unter den Handelsbezeichnungen Dry Flo<sup>®</sup> Elite LL und Dry Flo<sup>®</sup> PC bei der Firma CERESTAR erhältlichen.

**[0069]** Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten modifizierten Polysaccharide kleiner als  $20\text{ }\mu\text{m}$ , besonders vorteilhaft kleiner als  $15\text{ }\mu\text{m}$  zu wählen.

**[0070]** Die Liste der genannten modifizierten Polysaccharide, die erfindungsgemäße Pickering-Emulsionen stabilisieren können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen, sowohl chemischer als auch physikalischer Natur erhältlich.

**[0071]** Die vorstehend genannten amphiphilen Partikel eignen sich hervorragend sowohl zur Stabilisierung von W/O-Pickering-Emulsionen als auch zur Stabilisierung von O/W-Pickering-Emulsionen. Nachfolgend werden erfindungsgemäße mikrofeine Partikel genannt, welche vorteilhaft insbesondere einen der beiden Emulsionstypen W/O bzw. O/W stabilisieren.

#### W/O-Pickering-Emulsionen:

**[0072]** Der Wasserphasenanteil der erfindungsgemäßen W/O-Pickering-Emulsionen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew. % gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

**[0073]** Vorteilhaft zur Stabilisierung von W/O-Pickering-Emulsionen sind insbesondere auch Magnesiumsilicate (auch: Talkum), beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Talkum Micron bei der Firma Grolmann erhältlichen.

#### O/W-Pickering-Emulsionen:

**[0074]** Der Fettphasenanteil der erfindungsgemäßen O/W-Pickering-Emulsionen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew. % gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

**[0075]** Besonders vorteilhaft zur Stabilisierung von O/W-Pickering-Emulsionen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung auch unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel, beispielsweise Titandioxid-Pigmente, insbesondere solche, die unter der Handelsbezeichnung KRONOS® 1171 (TiO<sub>2</sub>) von der Firma Kronos Titan erhältlich sind.

**[0076]** O/W-Pickering-Emulsionen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner besonders vorteilhaft durch Metalloxidpartikel stabilisiert, die mit Aluminiumhydroxid und/oder Siliziumdioxid überzogen („gecoatet“) sind. Vorteilhaft ausgeführte Ausführungsformen sind beispielsweise Titandioxidpartikel, die unter dem Namen EUSOLEX® TA bei der Firma Merck erhältlich sind.

**[0077]** Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, die erfindungsgemäßen mikrofeinen Partikel mit weiteren amphiphilen Partikeln zu kombinieren, welche gegebenenfalls auch zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen beitragen können.

**[0078]** Solche Partikel sind beispielsweise Titandioxidpigmente, die mit Octylsilanol beschichtet sind, und/oder Siliciumdioxidpartikel, die oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Geeignete Siliciumdioxidpartikel sind beispielsweise sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel, wie sie in der Europäischen Offenlegungsschrift 0 686 391 erwähnt werden. Solche Polyalkylsilsesquioxan-Partikel sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Aerosil R972 und Aerosil 200V bei der Firma Degussa erhältlich. Geeignete Titandioxidpartikel sind unter der Handelsbezeichnung T805 ebenfalls bei der Firma Degussa erhältlich.

**[0079]** Die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen können als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Formulierungen dienen. Diese können wie üblich zusammengesetzt sein und beispielsweise zur Behandlung und der Pflege der Haut, als Lippenpflegeprodukt, als Deoprodukt und als Schmink- bzw. Abschminkprodukt in der dekorativen Kosmetik oder als Lichtschutzpräparat dienen. Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut in ausreichender Menge aufgebracht.

**[0080]** Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcreme, Tages- oder Nachtcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

**[0081]** Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

**[0082]** Erfindungsgemäße Pickering-Emulsionen können auch Verdickungsmittel enthalten, um die taktilen Eigenschaften der Emulsion zu verbessern.

**[0083]** Insbesondere können die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen auch Antioxidantien enthalten. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

**[0084]** Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Chole-



steryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu\text{mol/kg}$ ), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Olsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakaharzsäure, Nordihydroguajaretssäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) Seien und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

**[0085]** Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den erfindungsgemäßen Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

**[0086]** Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

**[0087]** Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

**[0088]** Günstig sind auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz und/oder mindestens ein weiteres anorganisches Pigment aus der Gruppe der Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind.

**[0089]** Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden beispielsweise in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A-bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

**[0090]** Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

**[0091]** Enthalten die erfindungsgemäßen Emulsionen UV-B-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UV-B-Filter sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,
- hinsichtlich der  $\text{C}_3$ -Achse des Triazingrundkörpers symmetrisch Triazinderivate, vorzugsweise 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester),
- Benzotriazolderivate, vorzugsweise 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol)
- sowie an Polymere gebundene UV-Filter.

**[0092]** Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filter sind z.B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie

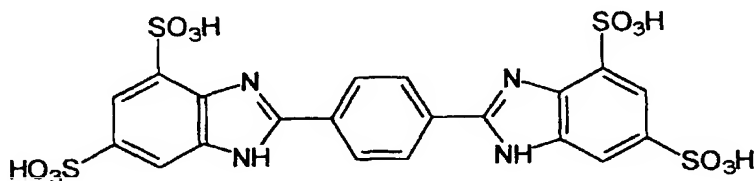
die Sulfonsäure selbst;

- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

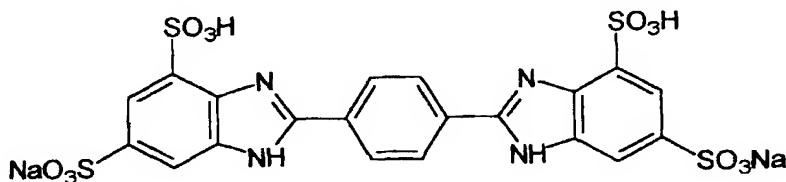
[0093] Die Liste der genannten UV-B-Filter, die in den erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

[0094] Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen UV-A-Filter zu verwenden, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

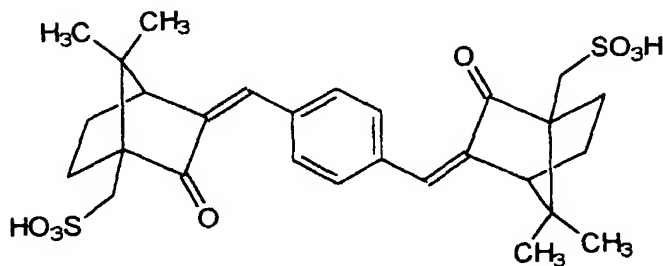
[0095] Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure:



und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz:



sowie das 1,4-Di(2-oxo-10-sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:



[0096] Auch Zubereitungen, die UV-A-Filter enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UV-B-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

[0097] Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem als Grundlage für kosmetische Desodorantien bzw. Antitranspirantien eingesetzt werden, so daß die vorliegende Erfindung in einer besonderen Ausführungsform

Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische Desodorantien betrifft.

**[0098]** Kosmetische Desodorantien dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

5 **[0099]** In sogenannten Antitranspirantien kann durch Adstringentien - vorwiegend Aluminiumsalze wie Aluminiumhydroxychlorid (Aluchlorhydrat) - die Bildung des Schweißes reduziert werden.

**[0100]** Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluß selbst wird dadurch nicht beeinflusst, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des

10 Schweißes zeitweilig gestoppt.

**[0101]** Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

**[0102]** Alle für Desodorantien bzw. Antitranspirantien gängigen Wirkstoffe können vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der  
15 Patentoffenlegungsschrift DE-P 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Illit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit, Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure. Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen W/O-Emulsionsstifte eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenyl-  
20 biguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungs-  
schriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-43 09 372, DE-44 11 664, DE-195 41 967, DE-195 43 695, DE-195 43 696, DE-195 47 160, DE-196 02 108, DE-196 02 110, DE-196 02 111, DE-196 31 003, DE-  
196 31 004 und DE-196 34 019 und den Patentschriften DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 24 219, DE-44 29 467, DE-44 23 410 und DE-195 16 705 beschriebenen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen. Auch Natriumhydrogencar-  
25 bonat ist vorteilhaft zu verwenden.

**[0103]** Die Liste der genannten Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

**[0104]** Die Menge der Antitranspiranswirkstoffe oder Desodorantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

30 **[0105]** Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

35

40

45

50

55

**Beispiele:**

	1	2	3	4	5	6
	W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
Titandioxid (Eusolex T2000)	2	4	6	3	5	2
Zinkoxid	5		4			4
Titandioxid (Titandioxid T805)			2			
Silica (Aerosil R972)		1	0,5			
Talkum (Talkum Micron)		0,5				
Bornitrid		2				
Natrium Maisstärke n-Octenylsuccinat				0,5		1
Hydroxystearylhydroxystearat (Elfacos C26)	2		2			
C <sub>20-40</sub> Alkylstearat (Kesterwachs K82)	1	1				
C <sub>18-38</sub> Alkylhydroxystearoylstearat (Kesterwachs K80P)		2				
Behenoxy Dimethicon (Abil Wax 2440)			5		5	
Polyisobuten (Rewopal PIB 1000)	5		2			5
PVP Hexadecen Copolymer (Antaron V216)		2	2		5	
Natrium Polystyrensulfonat (Flexan 130)				2		
Caprylic/Capric Triglycerid	5	5	5	10	15	15
Octyldodecanol	5		5	15		15
Mineralöl	10			10		10
Butylenglykol Caprylat/Caprat	10		5		20	7
C <sub>12-15</sub> Alkylbenzoat		10	10	5	15	
Dimethicon	2	2	1		2	
Dicaprylyl Ether (Cetiol OE)			5	5		10
Hydriertes Polyisobuten (Polysynlan)	2	10				
Isohexadecan	3			5		
Methylbenzyliden Camphor		3			4	
Octyltriazon		1			4	

		1	2	3	4	5	6
		W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
5	Dibenzoylmethan		2			2	
	Dioctyl Butamido Triazon		2				
10	(UVASORB HEB)						
	Konservierung	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Glycerin	5	10	3	5	5	5
	Biosaccharid Gel (Fucogel 1000)			5			
15	Hyaluronsäure					0,5	
	NaCl	1		1			
	MgSO <sub>4</sub>		0,5				
20	Phenylbenzimidazol Sulfonsäure		1			2	
	Carbomer (Carbopol 981)				0,1		
	Xanthan Gum				0,3		
25	Cellulose Gum (Natrosol Plus 330 CS)			0,1			
	NaOH 45%ige Lösung in Wasser		0,3		0,1	0,7	
	EDTA-Lösung		1			1	
30	Wasser	ad	ad	ad	ad	ad	ad
		100	100	100	100	100	100

# Patentansprüche

- 40 1. Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend
  - (1) eine Ölphase,
  - (2) eine Wasserphase,
  - 45 (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die
    - a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
    - b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die
    - 50 c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind,
  - (4) mindestens einen Filmbildner und
  - (5) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.
- 55 2. Pickering-Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie emulgatorfrei sind.
3. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der verwendeten Partikel zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-% ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

gen.

4. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikel-  
durchmesser der verwendeten Partikel zwischen 5 nm und 100 nm liegt.

5

5. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Partikel gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus amphiphilen Metalloxiden, Bornitrid, mikrofeinen Polymerpartikeln und modifizierten Polysacchariden, wobei die Partikel sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen können.

10

6. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Partikel oberflächlich wasserabweisend behandelt sind, wobei der amphiphile Charakter der Partikel gebildet wird bzw. erhalten bleibt.

15

7. W/O-Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einem oder mehreren Filmbildnern in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen kleiner als 10,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,0 und 7,0 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

20

8. O/W-Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einem oder mehreren Filmbildnern in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen kleiner als 20,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2,0 und 15,0 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

25

9. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Filmbildner aus der Gruppe der Polymere auf Basis von Polyvinylpyrrolidon (PVP), insbesondere aus der Gruppe der Copolymere des Polyvinylpyrrolidons gewählt werden.

30

10. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Filmbildner gewählt werden aus der Gruppe, die umfaßt: PVP Hexadecen Copolymer, PVP Eicosen Copolymer, Natriumpolystryrensulfonat und Polyisobuten.

35

11. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere Hilfsstoffe enthalten, die zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Auftragen beitragen können.

12. Verwendung von mindestens einem Filmbildner in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Anwendung.

40

13. Verwendung von mindestens einem Filmbildner zur Stabilisierung einer kosmetischen oder dermatologischen Pickering-Emulsion.

45

50

55